

プラズマで発生させたヨウ素ラジカルによる ポリスチレンの合成

SATテクノロジー・ショーケース2025

■ はじめに

ポリマーの合成では、一般的に金属触媒などを用いることにより重合を行う。しかし、そのような重合では得られたポリマーに不純物を含んでいる可能性があり、副生成物の発生などの環境への負荷が発生してしまう。

ポリオレフィンの合成には、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合がある。その中でもラジカル重合は簡便で最も使われている方法である。

ラジカル重合は、ラジカル連鎖反応によってモノマーを重合させる方法であり、ラジカルは反応性が非常に高く、伸長末端に連続的に発生するため、重合速度が速いことが大きな特徴である。また、ラジカル重合は主に4つの反応からなる。最初に開始剤からラジカルが発生し、それがモノマーに付加する開始反応が起こる。次に、ポリマーの成長末端がモノマーに付加する成長反応が起こる。そして、ラジカルの反応性の高さによるラジカル同士が衝突するなどしてポリマーの成長が止まる停止反応が起こる。また、成長末端のラジカルが溶媒などの他の分子に移動する連鎖移動反応を起こす場合がある。この4つの反応により、非常に多くのビニルモノマーを重合できるというのがラジカル重合の利点である。さらに、その化合物がラジカル化した時の安定性に左右されるが、極性基を有するアクリル酸や酢酸ビニルなどのモノマーも重合できる。

ラジカル重合では、過酸化ベンゾイルやアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を重合開始剤として用いることが多い。

しかし、本研究では重合開始剤に安価で容易に手に入るヨウ素を使う。ヨウ素蒸気をプラズマによりラジカル化させ、これを重合開始剤としてポリスチレンを合成する方法を行った。ヨウ素は容易に固体から気体に昇華する。ここに高電圧を印加するとプラズマが発生し、ヨウ素ラジカルも気相中に発生する。発生したヨウ素ラジカルをビニル部位をもつスチレンモノマーにさらせばヨウ素が重合開始剤となり、連鎖的にラジカル重合反応が進行する。

また、本研究では実験装置を工夫し、室温でラジカル重合を行ったところスチレンモノマーはポリスチレンに生長した。ポリスチレンは最もよく応用されている汎用高分子であり、ポリブタジエンやポリアクリロニトリルとブレンドし、高性能コンポジットを作ることができる。

■ 活動内容

1. 実験

フラスコ内に固体ヨウ素をいれ、室温で昇華させた。発生したヨウ素蒸気を高電圧プラズマにより処理し、ラジカル化を行った。この時用いた高電圧発生装置はテスラコイルである。対向電極なしに火花放電を生じさせることのできるのがテスラコイルの特徴である。したがって、フラスコ内部に設置したステンレス製ヘリカルコイルに向けてフラスコ外部からスパークが発生する。フラスコ内は高電場となり、そこで昇華し気相状態となったヨウ素がラジカル化する。

ヨウ素が入っているフラスコを真空状態にあるスチレンモノマーを含むもう一つのフラスコに管で接続する。コックを開けることでヨウ素ラジカルをスチレンモノマーが含まれているフラスコに送り込む。すると、ヨウ素ラジカルがモノマー表面に吸着し、ラジカル重合が開始する。そのまま2週間攪拌を続け、反応を進行させた。

2. 結果

フラスコ内部にエタノールを入れると白色の生成物が観測できた。赤外線吸収スペクトル(IRスペクトル)とゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により生成物を特定した。IR測定ではCH₂伸縮振動が見られたのでポリスチレンに成長したことを確認した。GPC測定では2つのピークが観測でき、その分子量から高分子への成長を確認した。

3. 結論

テスラコイルにより発生させた高電圧遠隔スパークにより、ヨウ素蒸気を遠隔からラジカル化させ、これを重合開始剤としてラジカル重合をし、ポリスチレンを得た。この方法は今までにないヨウ素を用いた重合法である。我々は導電性高分子の研究を行いながら、ヨウ素と高分子の組み合わせを考察してきた。そして、本研究ではヨウ素を重合開始剤として活用することに至り、汎用高分子であるポリスチレンの合成に成功した。これにより、金属触媒を使用しないポリマーの合成が可能になり、副生成物が発生しないことによる環境負荷の低減に繋がると考えられる。また、日本で多くとれる資源であるヨウ素を重合開始剤として用いることにより、ポリマーの合成をより安価に簡単にする可能性を秘めている。

代表発表者 富田 隆志 (とみた たかし)
所 属 筑波大学 理工学群応用理工学類
物性・分子工学専攻
問合せ先 〒305-8573 筑波大学数理物質系後藤研究室
TEL:029-853-5474 FAX:029-853-4470
後藤博正

■キーワード: (1)ラジカル重合
(2)ヨウ素
(3)プラズマ

■共同研究者: 後藤 博正
(筑波大学数理物質系物質工学域)

■ 参考文献

[1] 柳田 一樹, プラズマを用いたラジカル重合による芳香族およびビニルポリマーの新規合成と評価, 筑波大学大学院博士前期課程・理工情報生命学術院・数理物質科学研究群修士論文